

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



10/500899

(43) 国際公開日
2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)

PCT

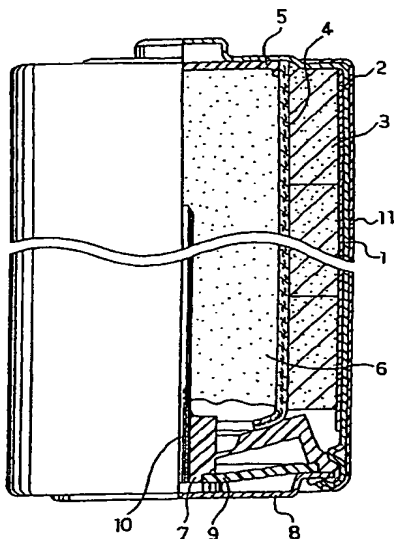
(10) 国際公開番号
WO 03/067689 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/06, 4/50, 4/52, 6/04 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00860
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 29 日 (29.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-30515 2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野矢 重人 (NOYA, Shigeto) [JP/JP]; 〒572-0048 大阪府 寝屋川市 大和町 8-2 3 Osaka (JP). 向井 保雄 (MUKAI, Yasuo) [JP/JP]; 〒570-0004 大阪府 守口市 淀江町 1-3 シャルマン淀江 2 0 5 Osaka (JP). 藤原 教子 (FUJIWARA, Michiko) [JP/JP]; 〒570-0034 大阪府 守口市 西郷通 1-2 4-1 1 松健寮 3 1 3 Osaka (JP). 元谷 祐司 (MOTOTANI, Yuji) [JP/JP]; 〒614-8057 京都府 八幡市 八幡安居塚 3 7-7 Kyoto (JP). 泉 秀勝

[続葉有]

(54) Title: ALKALI CELL

(54) 発明の名称: アルカリ電池



(57) Abstract: An alkali cell having a positive electrode composite material containing manganese dioxide and nickel oxyhydroxide as active materials respectively, a negative electrode containing zinc as an active material, and an alkaline electrolyte, characterized in that the manganese dioxide has a potential relative to a mercury/mercury oxide electrode of 270 mV or more in an aqueous potassium hydroxide solution having a KOH concentration of 40 wt %.

(57) 要約:

二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルをそれぞれ活物質として含む正極合剤、亜鉛を活物質として含む負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、KOH濃度が40重量%である水酸化カリウム水溶液中での前記二酸化マンガンの水銀/酸化水銀電極に対する電位が、270 mV以上であることを特徴とするアルカリ電池。



(IZUMI,Hidekatsu) [JP/JP]; 〒576-0021 大阪府 交野市 妙見坂 6-6-1 O 2 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII,Kazuo et al.); 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜 2丁目 3番 6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, ID, IN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アルカリ電池

技術分野

本発明は、正極活物質として二酸化マンガンのおよびオキシ水酸化ニッケルを用いたアルカリ電池の改良に関する。

背景技術

アルカリ乾電池などのアルカリ電池は、例えば、正極端子を兼ねる正極ケース、前記ケース内面に密着して配置された円筒状の正極合剤、前記正極合剤の中空部にセパレータを介して配置されたゲル状負極を有する。

近年、アルカリ電池が使用される機器の負荷は大きくなり、強負荷放電性能に優れるアルカリ電池への要望が高くなってきている。そこで、正極合剤にオキシ水酸化ニッケルを混合することによって、アルカリ電池の強負荷放電性能を向上させることが検討されている（例えば、特開 2001-15106 号公報）。

しかし、正極活物質として、それぞれ二酸化マンガンのとオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池は、オキシ水酸化ニッケルを含まないアルカリ電池と比較して保存性能が劣り、特に高温で保存されると、自己放電が大きくなる。そして、長期間保存後のオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池は、オキシ水酸化ニッケルを含まないアルカリ電池よりも、強負荷放電性能が劣るという問題点がある。

オキシ水酸化ニッケルの標準電極電位は、標準水素電極（NHE（25℃））に対して 0.49 V であり、二酸化マンガンの標準電極電

位は、N H E（25℃）に対して0.15Vである。

また、KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中でのオキシ水酸化ニッケルの電位は、Hg/HgO電極に対して、370～410mVであり、KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中での電解二酸化マンガンの電位は、Hg/HgO電極に対して、例えば240～270mVである。オキシ水酸化ニッケルを含まない従来のアルカリ電池には、通常、このような電位を有する電解二酸化マンガンが使用されている（特開平7-183032号公報）。

二酸化マンガンの電位は、電池の保存特性を考慮して設定される。二酸化マンガンの電位が高くなると、亜鉛を活物質として含む負極と正極との電位差が大きくなる。このため、電池を使用しない状態であっても二酸化マンガンの酸化反応が進行し易く、保存特性の劣化を招いてしまう。一方、負極と正極との電位差が大きくなると、電池の開路電圧は高くなる。しかし、電圧の維持特性や高率放電特性には大きな改善は認められない。従って、高すぎず、低すぎない250mV程度の電位を有する二酸化マンガンが主流となっている。

二酸化マンガンの電位は、例えば、それを得るための電解の条件を制御することによって変化することが知られている（特開2002-348693号公報）。

発明の開示

本発明は、高温で長期間保存した後も強負荷放電性能を維持し得るアルカリ電池を提供することを目的とする。

本発明のアルカリ電池は、二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルをそれぞれ活物質として含む正極合剤、亜鉛を活物質として含む負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、KOH濃度が40重量%である水酸

化カリウム水溶液中での前記二酸化マンガンの水銀／酸化水銀電極

(Hg / HgO 電極) に対する電位は、270 mV 以上であることを特徴とする。

前記二酸化マンガンのおよび前記オキシ水酸化ニッケルの合計量に対して、前記二酸化マンガンの含有率は、20～90重量%であり、前記オキシ水酸化ニッケルの含有率は、10～80重量%であることが好ましい。

前記二酸化マンガンのには、硫酸水溶液で洗浄することにより電位を高めた電解二酸化マンガンのを用いることができる。

前記硫酸水溶液における硫酸濃度は、10重量%以上であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のアルカリ電池の一例の一部を断面にした正面図である。

発明を実施するための最良の形態

二酸化マンガンのおよびオキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ電池の自己放電が進行する理由の一つとして、二酸化マンガンのとオキシ水酸化ニッケルの電位差により、正極合剤中に二酸化マンガンのとオキシ水酸化ニッケルからなる局部電池が形成され、酸化還元反応が進行することが挙げられる。

したがって、保存後の電池に強負荷放電特性を維持させるためには、二酸化マンガンのとオキシ水酸化ニッケルの電位差を小さくして、局部電池の形成によるオキシ水酸化ニッケルの劣化を回避する必要がある。そのためには、二酸化マンガンのの電位を高めて、オキシ水酸化ニッケルの

電位に近づけることが有効である。

しかしながら、従来は、強負荷放電性能を向上させるためにオキシ水酸化ニッケルを含ませたアルカリ電池においても、KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中でのHg/HgO電極に対する電位が250mV程度の比較的低い電位の二酸化マンガンの用いられてきている。これは、上述のような従来のオキシ水酸化ニッケルを含まないアルカリ電池における技術常識に基づいて、二酸化マンガンの電位が選択されており、局部電池の形成によりオキシ水酸化ニッケルが劣化することが十分に認識されていないためと考えられる。

局部電池の形成によるオキシ水酸化ニッケルの劣化を抑制するには、KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中でのHg/HgO電極に対する電位が270mV以上の二酸化マンガンの用いることが有効である。このような二酸化マンガンの用いる場合、アルカリ電池に一般に用いられるオキシ水酸化ニッケルとの電位差を、上述の酸化還元反応が抑制される程度にまで小さくすることができるからである。

KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中でのHg/HgO電極に対する電位が270mV以上の二酸化マンガンは、例えば、2価のマンガニオンを含む溶液の電解により、調製することができる。例えば、酸性硫酸マンガン溶液を用いて電解を行う場合、電解電位、マンガニオン濃度、硫酸濃度、電流密度、溶液温度などを制御することによって、二酸化マンガンの電位は変化する（特開2002-348693号公報）。したがって、当業者であれば、電解条件を適宜選択することによって所望の電位を有する電解二酸化マンガンを調製することができる。

また、低電位の二酸化マンガンを硫酸で洗浄すると、二酸化マンガン粒子表面の低級マンガ酸化物が溶解により除去されて、より高電位の二酸化マンガンが得られる。

例えば、電解二酸化マンガン硫酸水溶液と混合し、スラリーを調製する。このときスラリーにおける二酸化マンガンの濃度は、 $100 \sim 300 \text{ g/L}$ であることが好ましい。ここで用いる硫酸水溶液の硫酸濃度は、5重量%以上、さらには10重量%以上であることが好ましい。また、ここで用いる電解二酸化マンガンは、通常、純度が91～92%であり、不純物として、低級マンガ酸化物、水、硫酸根などを含んでいる。

次いで、スラリーの温度を $45^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ に維持し、5～10時間攪拌する。その後、二酸化マンガンを濾別し、水洗し、必要に応じて、アルカリで中和した後再水洗する。このような工程により、二酸化マンガンの電位が高められる。

正極合剤は、電位が高められた二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルとを、例えば黒鉛などの導電材やアルカリ水溶液とともに混合することにより調製される。

二酸化マンガンの平均粒径は、 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

なお、初度および高温保存後の放電性能に優れたアルカリ電池を得るためには、二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルの合計量に対して、二酸化マンガンの含有率が20～90重量%であり、オキシ水酸化ニッケルの含有率が10～80重量%であることが好ましい。

また、二酸化マンガンの含有率が20～80重量%であり、オキシ水酸化ニッケルの含有率が20～80重量%である場合には、アルカリ電池の初度の放電性能は、さらに向上する。

実施例

以下の実施例および比較例で作製した単 3 サイズのアルカリ電池について、図 1 を参照しながら説明する。なお、図 1 は、本発明のアルカリ電池の一例を示すものであって、本発明がこれに限定されるわけではない。

図 1 において、正極ケース 1 は、ニッケルメッキされた鋼からなる。正極ケース 1 の内面には、黒鉛塗装膜 2 が形成されている。正極ケース 1 の内部には、短筒状の正極合剤ペレット 3 が複数個挿入されており、ケース 1 の内面に密着している。

正極合剤ペレット 3 の中空部には、セパレータ 4 が配されており、ケース 1 の底面中央部には絶縁キャップ 5 が配されている。セパレータ 4 と正極合剤ペレット 3 は、アルカリ電解液で湿潤している。

セパレータ 4 の内側には、ゲル状負極 6 が充填されている。ゲル状負極 6 の中央部には、負極集電体 10 が差し込まれている。負極集電体 10 は、樹脂製封口板 7 の中央の孔に圧入され、その頭部には底板 8 が溶接により一体化されている。底板 8 は、負極端子を兼ねている。封口板 7 には、絶縁ワッシャ 9 が嵌合されている。

正極ケース 1 の開口端部は、樹脂封口体 7 の周縁部を介して、底板 8 の周縁部にかしめられている。従って、正極ケース 1 の開口部は密封されている。正極ケース 1 の外表面には、外装ラベル 11 が被覆されている。

実施例 1

(a) 二酸化マンガンの高電位化工程

東ソー（株）製のアルカリ電池用電解二酸化マンガンである HH-PF を用いた。HH-PF の物性を以下に示す。

・MnO₂純度：91%以上

- ・ マイクロトラック法により求めた平均粒径：約 $40\ \mu\text{m}$
- ・ pH：3.0～4.0
- ・ KOH水溶液（KOH濃度40重量％）中でのHg／HgO電極に対する電極電位：254 mV

上記電解二酸化マンガンと、硫酸濃度が5重量％の硫酸水溶液と混合し、60℃のスラリーを調製した。スラリーにおける二酸化マンガンの濃度は100 g／Lとした。

次いで、スラリーを60℃に維持したまま1時間攪拌し、その後、二酸化マンガンと、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、残留している硫酸を中和し、再水洗した。

その結果、KOH水溶液（KOH濃度40重量％）中でのHg／HgO電極に対する電位が272 mVの二酸化マンガンを得た。

（b）正極合剤の調製

電位を高めた二酸化マンガんと、オキシ水酸化ニッケル（平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）と、黒鉛（平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ ）とを、重量比50：50：5で混合した。前記混合物に、さらに、二酸化マンガনおよびオキシ水酸化ニッケルの合計100重量部あたり、1重量部のアルカリ電解液を添加し、ミキサーで攪拌して、混合物を一定粒度に造粒した。ここで、アルカリ電解液には、KOH濃度が40重量％の水酸化カリウム水溶液を用いた。得られた粒状物を、中空円筒形に加圧成型して、正極合剤ペレットAを作製した。

（c）ゲル状負極の調製

負極活物質である亜鉛粉末100重量部と、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム1.5重量部と、アルカリ電解液（KOH濃度が40重量％の水酸化カリウム水溶液）50重量部とを、混合し、ゲル状負極

を調製した。

(d) アルカリ電池の作製

得られた正極合剤ペレットA複数個を正極ケースに充填し、ケースの内部で再加圧して、ペレットAをケースの内面に密着させた。次いで、正極合剤ペレットAの中空部内面にセパレータを配し、ケースの底面中央部に絶縁キャップを配した。そして、アルカリ電解液（KOH濃度が40重量%の水酸化カリウム水溶液）をケース内に注入して、セパレータと正極合剤ペレットAを湿潤させた。次に、ゲル状負極をセパレータで囲まれた中空部に充填し、ゲル状負極の中央部に所定の負極集電体を挿入して、ケース開口部を密封した。その後、所定のかしめ操作を行って、図1に示す単3サイズのアルカリ電池を組み立てた。このアルカリ電池を電池Aとする。

(e) アルカリ電池の評価

初度および60℃で7日間保存後の電池を、それぞれ20℃で1000mWの定電力で連続放電させ、電池電圧が終止電圧0.9Vに至るまでの放電持続時間を測定した。また、初度の電池の放電持続時間に対する保存後の電池の放電持続時間の割合（%）を求めた。

実施例2

硫酸水溶液の硫酸濃度を、5重量%から、10重量%、15重量%、20重量%および30重量%に代えたこと以外、実施例1と同様に二酸化マンガンの高電位化を行った。その結果、KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中でのHg/HgO電極に対する電位が、それぞれ281mV、288mV、297mVおよび312mVの電解二酸化マンガンb、c、dおよびeが得られた。

次いで、電解二酸化マンガンb、c、dおよびeを用いたこと以外、

実施例 1 と同様にして、それぞれ正極合剤ペレット B、C、D および E を作製した。

次いで、正極合剤ペレット B、C、D および E を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、それぞれ電池 B、C、D および E を作製し、電池 A と同様に評価した。

比較例 1

東ソー（株）製のアルカリ電池用電解二酸化マンガンを HH-PF を、そのまま用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極合剤ペレット F を作製した。そして、正極合剤ペレット F を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、電池 F を作製し、電池 A と同様に評価した。

実施例 3

東ソー（株）製のアルカリ電池用電解二酸化マンガンを HH-TF を用いた。 HH-TF の物性を以下に示す。

- ・ MnO_2 純度：91% 以上
- ・ マイクロトラック法により求めた平均粒径：約 $40\ \mu\text{m}$
- ・ pH：3.0～4.0
- ・ KOH 水溶液（KOH 濃度 40 重量%）中での Hg/HgO 電極に対する電位：275 mV

上記電解二酸化マンガンの高電位化を、実施例 1 と同様に行い、KOH 水溶液（KOH 濃度 40 重量%）中での Hg/HgO 電極に対する電位が 283 mV の二酸化マンガンを得た。

次いで、電解二酸化マンガンを g を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極合剤ペレット G を作製した。

次いで、正極合剤ペレット G を用いたこと以外、実施例 1 と同様にし

て、電池 G を作製し、電池 A と同様に評価した。

表 1 に、二酸化マンガンの a ～ g の電位および電池 A ～ G の放電持続時間を示す。ただし、放電持続時間は、いずれも電池 10 個の平均値であり、比較例 1 における電池 F の初度の放電持続時間を 100 とした場合の相対値である。

表 1

	電池 No.	硫酸濃度 (wt%)	二酸化マンガンの 単極電位 (mV)	放電持続時間		(B/A) × 100 (%)
				初度 (A)	保存後 (B)	
実施例 1	A	5	272	102	74	73
実施例 2	B	10	281	103	77	75
	C	15	288	102	81	79
	D	20	297	100	81	81
	E	30	312	97	79	81
実施例 3	G	5	283	104	82	79
比較例 1	F	5	254	100	71	71

(終止電圧 0.9 V)

表 1 から明らかなように、電位が 270 mV 以上の電位を有する二酸化マンガンをを用いた電池 A ～ E は、電位が 270 mV 未満の電位を有する二酸化マンガンをを用いた電池 F よりも、高温保存後の放電性能が向上した。

電解二酸化マンガンの高電位化工程においては、硫酸水溶液の硫酸濃度が高いほど、高電位の二酸化マンガンの得られた。また、硫酸水溶液の硫酸濃度が高いほど、初度の電池の放電持続時間に対する保存後の電池の放電持続時間の割合は高かった。

また、理由は明らかではないが、電池 A ～ D の初度の放電持続時間は電池 F より長くなるが、電池 E では低下した。

次に、以下の実施例および比較例では、二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルの合計量に対するオキシ水酸化ニッケルの含有率を検討した。

比較例 2

東ソー（株）製のアルカリ電池用電解二酸化マンガであるHH-PFを、そのまま用い、正極合剤に含まれる二酸化マンガとオキシ水酸化ニッケルの含有量を表2に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様にして、正極合剤ペレットを作製し、電池1～8を組み立てた。そして、電池1～8を、実施例1の電池Aと同様に評価した。

表2に、電池1～8の放電持続時間を示す。ただし、放電持続時間は、いずれも電池10個の平均値であり、電池1の初度の放電持続時間を100とした場合の相対値である。

表 2

電池 No.	正極における含有量(重量部)			放電持続時間		(B/A) X 100 (%)
	二酸化 マンガ	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度(A)	保存後(B)	
1	100	0	5	100	92	92
2	95	5	5	102	89	87
3	90	10	5	107	91	85
4	80	20	5	116	94	81
5	50	50	5	138	98	71
6	20	80	5	147	90	61
7	10	90	5	157	83	53
8	0	100	5	161	79	49

(終止電圧0.9V)

実施例 3

東ソー（株）製のアルカリ電池用電解二酸化マンガであるHH-PFを用いた。この電解二酸化マンガの高電位化を、硫酸濃度が15重

量%の硫酸水溶液を用いたこと以外、実施例1と同様に行い、KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中でのHg/HgO電極に対する電位が288mVの二酸化マンガンを得た。

こうして得られた二酸化マンガンを用い、正極合剤に含まれる二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルの含有量を表3に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様にして、正極合剤ペレットを作製し、電池9～14を組み立てた。そして、電池9～14を、実施例1の電池Aと同様に評価した。

表3に、電池9～14の放電持続時間を示す。ただし、放電持続時間は、いずれも電池10個の平均値であり、比較例2における電池1の初度の放電持続時間を100とした場合の相対値である。

表 3

電池 No.	正極における含有量(重量部)			放電持続時間		(B/A) × 100 (%)
	二酸化 マンガン	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度(A)	保存後(B)	
9	95	5	5	105	93	89
10	90	10	5	111	101	91
11	80	20	5	120	104	87
12	50	50	5	141	111	79
13	20	80	5	148	101	68
14	10	90	5	156	86	55

(終止電圧0.9V)

実施例 4

東ソー（株）製のアルカリ電池用電解二酸化マンガンであるHH-TFを用いた。この電解二酸化マンガンの高電位化を、実施例1と同様に行い、KOH水溶液（KOH濃度40重量%）中でのHg/HgO電極に対する電位が283mVの二酸化マンガンを得た。

こうして得られた二酸化マンガンを用い、正極合剤に含まれる二酸化

マンガンとオキシ水酸化ニッケルの含有量を表4に示すように変化させたこと以外、実施例1と同様にして、正極合剤ペレットを作製し、電池15～20を組み立てた。そして、電池15～20を、実施例1の電池Aと同様に評価した。

表4に、電池15～20の放電持続時間を示す。ただし、放電持続時間は、いずれも電池10個の平均値であり、比較例2における電池1の初度の放電持続時間を100とした場合の相対値である。

表4

電池 No.	正極における含有量(重量部)			放電持続時間		(B/A) × 100 (%)
	二酸化 マンガン	オキシ水酸化 ニッケル	黒鉛	初度(A)	保存後(B)	
15	95	5	5	105	93	89
16	90	10	5	113	104	92
17	80	20	5	124	109	88
18	50	50	5	144	114	79
19	20	80	5	150	105	70
20	10	90	5	157	86	55

(終止電圧0.9V)

表2～4から明らかなように、オキシ水酸化ニッケルの含有率にかかわらず、電位が270mV以上の電位を有する二酸化マンガンを用いた電池の高温保存後の放電性能は、電位が270mV未満の電位を有する二酸化マンガンを用いた電池よりも向上した。

特に、二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルの合計量に対する二酸化マンガンの含有率が20～90重量%であり、オキシ水酸化ニッケルの含有率が10～80重量%の場合には、保存特性の向上が顕著であった。

なお、電解二酸化マンガンを高電位化する方法として、本実施例で説明した以外の方法を採用してもよい。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、二酸化マンガンおよびオキシ水酸化ニッケルをそれぞれ活物質として含む正極合剤を具備するアルカリ電池の自己放電反応を抑制することができ、保存後であっても、アルカリ電池の強負荷放電性能を維持することができる。

請 求 の 範 囲

1. 二酸化マンガンをおよびオキシ水酸化ニッケルをそれぞれ活物質として含む正極合剤、亜鉛を活物質として含む負極、ならびにアルカリ電解液を具備し、

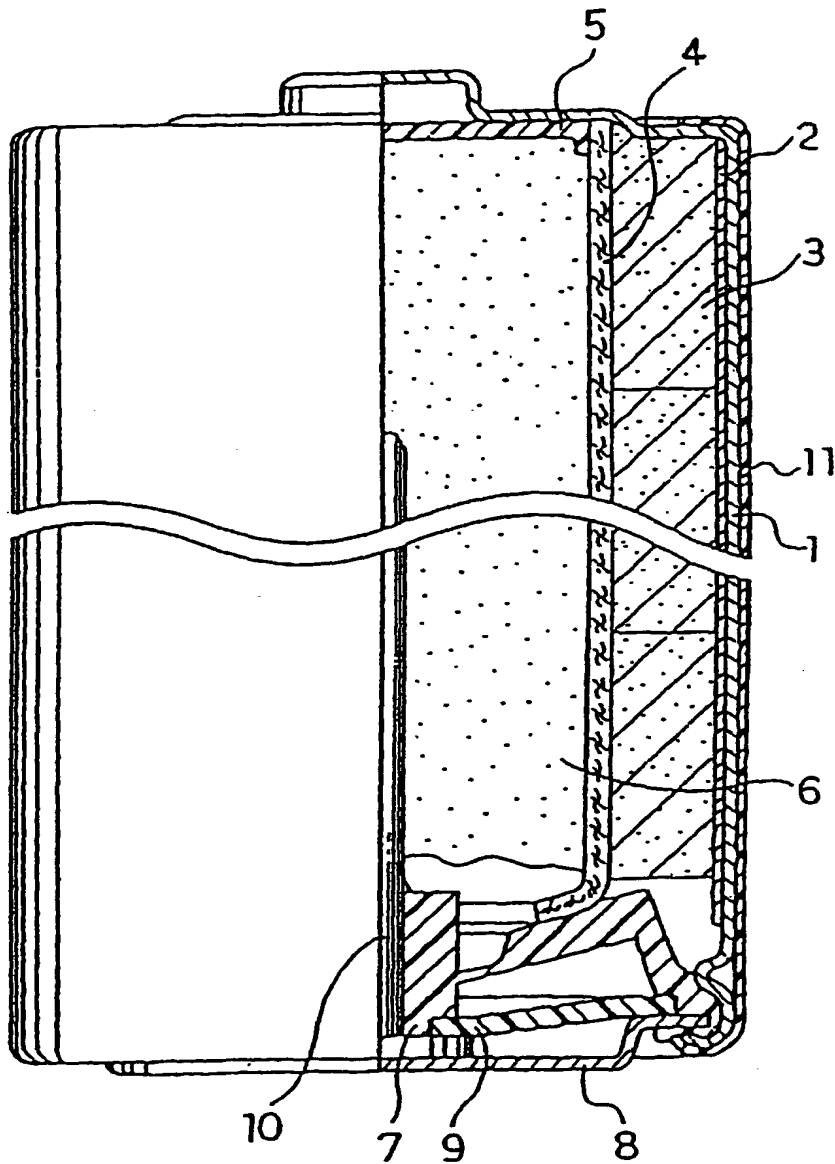
KOH濃度が40重量%である水酸化カリウム水溶液中での前記二酸化マンガンの水銀／酸化水銀電極に対する電位が、270mV以上であることを特徴とするアルカリ電池。

2. 前記二酸化マンガンをおよび前記オキシ水酸化ニッケルの合計量に対して、前記二酸化マンガンの含有率が、20～90重量%であり、前記オキシ水酸化ニッケルの含有率が、10～80重量%である請求の範囲第1項に記載のアルカリ電池。

3. 前記二酸化マンガ人が、硫酸水溶液で洗浄することにより電位を高めた電解二酸化マンガである請求の範囲第1項に記載のアルカリ電池。

4. 前記硫酸水溶液における硫酸濃度が、10重量%以上である請求の範囲第3項に記載のアルカリ電池。

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/06, 4/50, 4/52, 6/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/06, 4/50, 4/52, 6/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-348693 A (Tosoh Corp.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claim 1 (Family: none)	1-4
P, A	JP 2002-343346 A (Sony Corp.), 29 November, 2002 (29.11.02), Claim 6 (Family: none)	1-4
A	JP 07-183032 A (Tosoh Corp.), 21 July, 1995 (21.07.95), Claim 1 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 April, 2003 (21.04.03)	Date of mailing of the international search report 06 May, 2003 (06.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-151957 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 18 June, 1993 (18.06.93), Par. No. [0021] (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/00860

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/06, 4/50, 4/52, 6/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/06, 4/50, 4/52, 6/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-348693 A (東ソー株式会社) 2002.12.04, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-4
PA	JP 2002-343346 A (ソニー株式会社) 2002.11.29, 【請求項6】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.04.03

国際調査報告の発送日

06.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 美香



4X 9271

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 07-183032 A (東ソー株式会社) 1995. 07. 21, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 05-151957 A (東芝電池株式会社) 1993. 06. 18, 【0021】 (ファミリーなし)	1-4